

**Т.А. ДОНЦОВА**, канд. хим. наук,

**И.М. АСТРЕЛИН**, докт. техн. наук,

**С.В. НАЙДЕНКО**, студент, НТУУ (КПИ), г. Киев, Украина

## **БИОВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ КАРБОНАТОВ ИЗ БЕДНЫХ УКРАИНСКИХ ФОСФОРИТОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТОЙ**

Проведено теоретичний аналіз щодо придатності лактатної кислоти до біовилугування карбонатів із фосфоритів. Наведені порівняльні розрахунки розчинності кальцію карбонату та кальцію фосфату в кислому середовищі, які показали, що кальцію карбонат при рН середовища більш ніж 4,5 є розчинним, а кальцію фосфат на обраному діапазоні рН середовища майже нерозчинний. Проведено дослідження впливу температури, часу та норми кислоти на процес декарбонізації фосфоритів. Отримані результати свідчать, що використання лактатної кислоти для розчинення карбонатів у фосфоритах при розкладанні фосфатовмісної сировини є дуже перспективним.

A theoretical analysis of lactic acid to leaching of carbonates from phosphates is conducted. The following comparative calculations on solubility of calcium carbonate and calcium phosphate in acidic environments, which showed that calcium carbonate in the pH environment more than 4.5 is soluble, and calcium phosphate on the selected the pH range is insoluble. A study of the influence of temperature, time and amount of lactic acid in the process dissolution of carbonates in phosphates. The results indicate that the uses of lactic acid for dissolution of carbonates from phosphates are very promising.

Известно, что в Украине значительная часть запасов фосфорсодержащих минералов – фосфоритов характеризуется низким содержанием  $P_2O_5$  (6 – 12 %) и высоким содержанием различных примесей, таких как карбонаты, глины, песок и др. Переработка такого сырья традиционными методами с целью получения неорганических солей и минеральных удобрений экономически нецелесообразна. В связи с этим представляют интерес новые, нетрадиционные – биотехнологические методы переработки фосфоритов, которые позволят извлекать ценные компоненты из бедного фосфорсодержащего сырья в промышленных объемах. При этом биовыщелачивание является экологически безопасным методом [1].

К одной из таких перспективных технологий относится метод органо-химического выщелачивания, в основе которого лежит взаимодействие химически активных продуктов метаболизма различных микроорганизмов (например, родов *Lactobacillus acidophilus*, *Lactococcus lactis*, *Aspergillus niger*) с минеральными компонентами нерастворимого сырья.

В результате этих взаимодействий последние переводятся в легкорастворимые соединения, из которых впоследствии можно получить различную продукцию.

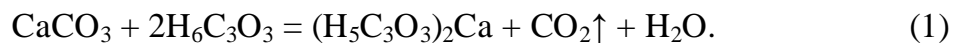
При переработке бедных фосфоритов, содержащих достаточно высокое количество карбонатов, первоочередной задачей является их декарбонизация. Традиционно удаление карбонатов осуществляется в основном термическим обжигом и, как следствие, процесс является достаточно энергоемким.

В связи с этим, для предварительной обработки фосфоритов (декарбонизации) предлагается использование таких метаболитов как карбоновые кислоты, которые очень легко могут растворить свободные карбонаты. Разложение карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой микробного происхождения – наиболее, на наш взгляд, благоприятная модель многостадийного процесса биологического выщелачивания фосфоритов. При этом разложение таких карбонатов как известняк ( $\text{CaCO}_3$ ), магнезит ( $\text{MgCO}_3$ ), доломит ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) сопровождается образованием водорастворимых солей лактатов соответствующих металлов и диоксида углерода, которые можно использовать в дальнейших технологических процессах. Кроме того, молочная кислота, полученная биотехнологическим способом, имеет низкую себестоимость, и, полученный с её помощью кальция лактат, может быть использован как ценная кормовая добавка для животноводства (при соответствующей очистке – в качестве пищевой или фармацевтической добавки).

Целью настоящей работы было исследование эффективности процесса разложения карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой.

В качестве объекта исследований был выбран фосфорит Ново-Амвросиевского рудника Донецкой области, содержащий до 30 % карбонатов ( $\text{CO}_2$  – 12,5 – 13,0 %).

Разложение карбонатов на примере кальция карбоната молочной кислотой будет проходить по реакции:



При этом образуется водорастворимый кальция лактат, который легко можно отделить от фосфорита фильтрованием.

Эффективность проведения процесса декарбонизации фосфоритов молочной кислотой будет определяться выполнением двух необходимых условий:

1) разложение карбонатов должно происходить с максимальной полнотой;

2) фосфаты не должны разлагаться.

В связи с этим, был проведен теоретический анализ разложения карбонатов и фосфатов молочной кислотой с учетом закономерностей ионных равновесий в растворе [2]. Для оценки силы кислоты обычно пользуются значением отрицательного логарифма её константы диссоциации. Так, для фосфорной кислоты  $pK_1 = 2,12$ , для угольной кислоты  $pK_1 = 6,35$  и для молочной  $pK_1 = 3,84$ . Из этих данных следует, что молочная кислота сильнее, чем угольная, но слабее фосфорной кислоты. Таким образом, теоретически карбонаты будут разлагаться молочной кислотой, а фосфаты – нет.

Кроме того, на разложение малорастворимых соединений влияет также pH среды. В связи с этим, был выполнен теоретический расчет растворимости кальция карбоната и кальция фосфата в зависимости от концентрации водородных ионов в водной среде, который представлен в виде кривых 1 и 2, соответственно, на рис. 1.

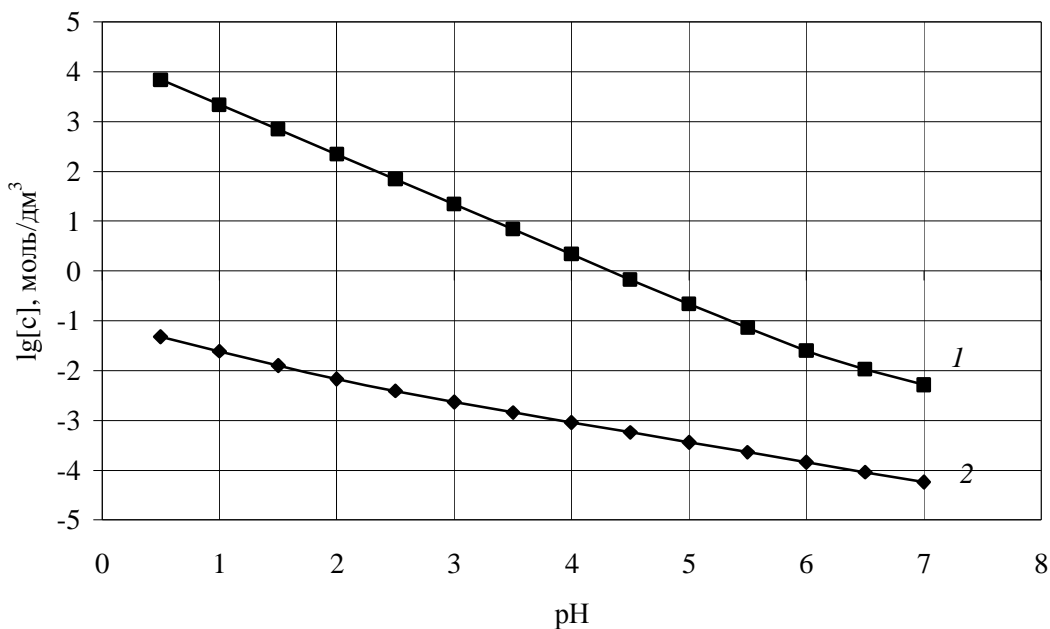


Рис. 1. Влияние pH раствора на растворимости кальция лактата (кривая 1) и кальция фосфата (кривая 2)

Из этого рисунка видно, что кальция карбонат хорошо растворяется при  $pH \leq 4,5$ , а кальция фосфат плохо растворим в представленном диапазоне pH среды.

Тем не менее, чтобы избежать даже незначительного растворения фосфатов, рН среды в процессе декарбонизации необходимо поддерживать на уровне  $3,5 \div 4,5$ .

Проведено экспериментальное исследование разложения карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой, в ходе которого было выявлено влияние продолжительности и температуры процесса разложения, а также нормы молочной кислоты на степень декарбонизации фосфоритов.

На рис. 2 представлены зависимости влияния времени контактирования и температуры процесса на разложение карбонатов.

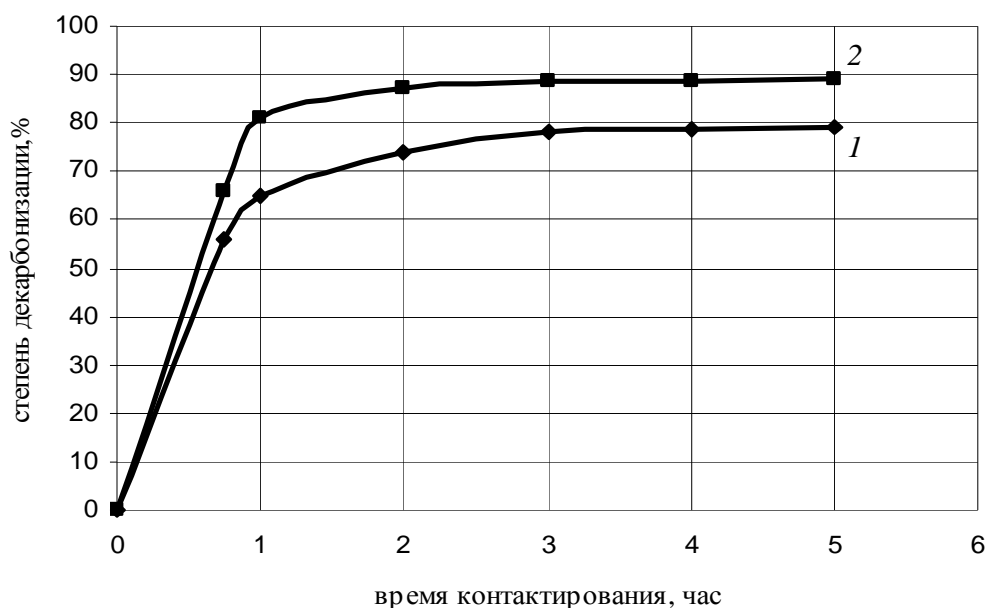


Рис. 2. Влияние времени и температуры разложения на декарбонизацию фосфорита:  
кривая 1 – 293 К, кривая 2 – 333 К.  
Норма кислоты к карбонатам 1 : 1.

Как видно из этого рисунка, с увеличением температуры степень декарбонизации увеличивается, в связи с положительным влиянием температуры на степень диссоциации молочной кислоты, соответственно, время для достижения максимальной степени декарбонизации с увеличением температуры процесса уменьшается. Так, для максимально достижимого выщелачивания карбонатов из фосфоритов при  $T = 293$  К необходимо 3 часа, а при  $T = 333$  К достаточно и 2-х часов.

Влияние нормы кислоты на эффективность разложения карбонатов можно оценить из данных рис. 3.

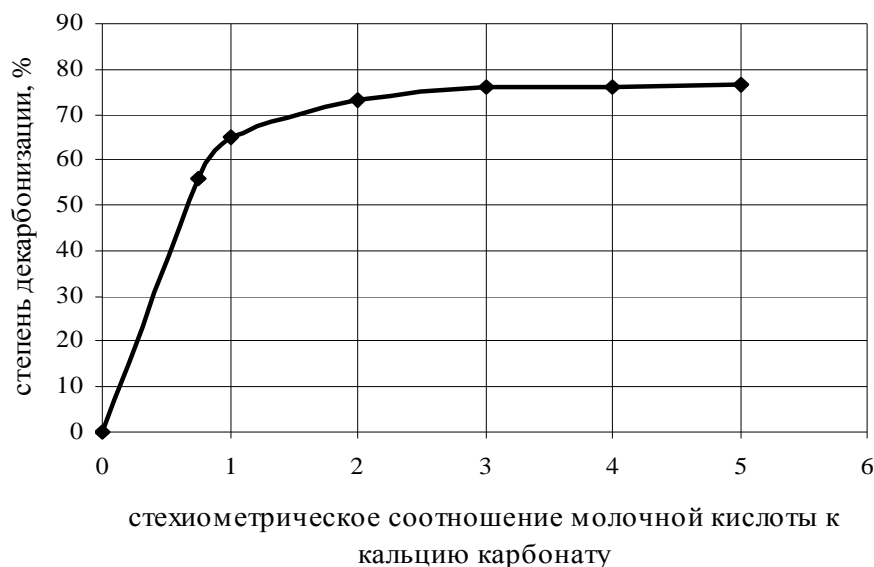


Рис. 3. Влияние нормы молочной кислоты на степень декарбонизации фосфорита (время разложения – 3 часа,  $T = 293\text{ K}$ ).

Как видно, избыток молочной кислоты (до 3-х кратного по отношению к стехиометрически необходимому количеству) обуславливает увеличение степени декарбонизации фосфорита. По всей видимости, увеличение степени выщелачивания карбонатов связано с уменьшением рН процесса при избытке кислоты, тем самым увеличивая растворимость карбонатов.

Контроль возможного параллельного выщелачивания фосфора показал, что во всех экспериментах разложения кальция фосфата не наблюдалось.

### **Выводы.**

Таким образом, на основании полученных результатов исследования разложения карбонатов, содержащихся в фосфоритах, молочной кислотой показано, что:

- 1) процесс декарбонизации протекает достаточно эффективно (степень разложения карбонатов при определенных условиях достигает 90 %);
- 2) при этом фосфаты практически не разлагаются, степень декарбонизации увеличивается с ростом температуры процесса и нормы молочной кислоты;
- 3) минимальное время, которое необходимо для достижения технологически приемлемого разложения карбонатов составляет 2 часа.

Приведенные данные теоретического анализа, а также полученные результаты позволяют сделать вывод о перспективности использования метода органохимического выщелачивания низкокачественного фосфатного сырья молочной кислотой с целью его декарбонизации.

**Список литературы:** 1. Черненко В.Ю. Экологически безопасная технология биовыщелачивания фосфоритов / [В.Ю. Черненко, И.М. Астрелин, Т.А. Донцова, А.В. Лапинский]: материалы Междунар. науч.-техн. конф. [«Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»], (Минск, 19 – 20 нояб. 2008 г.) / М-во образ-я респ. Беларусь, Белорусский Гос. Технолог. ун-т. – Минск, Белорусский Гос. Технолог. ун-т, 2008. – С. 137 – 138. 2. Астрелін І.М. Теорія процесів виробництв неорганічних речовин: [навч. посібник] / [І.М. Астрелін, А.К. Запольський, В.І. Супрунчук та ін.]; за ред. А.К. Запольського. – К.: Вища шк., 1992. – 399 с.

*Поступила в редколегію 22.03.10*

УДК 66.094.373

**Т.Ф. ЖУКОВСКИЙ**, канд. техн. наук, УкрНИИЭП, г. Харьков

## **РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ОРИЕНТИРОВАННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВАНАДИЕВОЙ ПРОДУКЦИИ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

Надана коротка характеристика вуглеводної сировини і продуктів її переробки. Відзначена перспективність використання відпрацьованих ванадієвих каталізаторів (ВВК) та твердих продуктів сплювання мазуту (ТПС) на теплових електростанціях (ТЕС) як вихідної сировини для одержування ванадієвої продукції. Розроблена технологія добування ванадію з ВВК, ТПС і одержування готового продукту з вмістом  $82 \div 85\% \text{ V}_2\text{O}_5$ .

The paper provides a summary overview of key properties and characteristics of hydrocarbon resources and derived products. It highlights the potential value of spent vanadium catalysts (SVC) and fuel oil combustion residue generated at the thermal power stations that can be used as input materials for vanadium-based products. The technology has been developed for vanadium recovery from SVC, featuring the  $82 \div 85\%$  content of  $\text{V}_2\text{O}_5$  in final products.